

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01G 9/02 H01B 1/12

H01M 4/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00812349.7

[43] 公开日 2002 年 10 月 2 日

[11] 公开号 CN 1372705A

[22] 申请日 2000.8.21 [21] 申请号 00812349.7

[30] 优先权

[32] 1999.9.2 [33] US [31] 09/388,741

[86] 国际申请 PCT/US00/22915 2000.8.21

[87] 国际公布 WO01/17051 英 2001.3.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.1

[71] 申请人 锂能技术公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 M·扎法尔·A·孟希

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

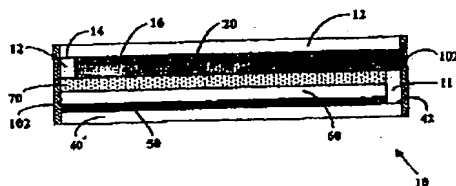
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 17 页 说明书 26 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 固体聚合物电解质

[57] 摘要

本发明公开了一种广域的固体聚合物电解质,其特征在于室温或以下的高离子电导性。这些全固体聚合物电解质适于用在电化学电池和电池组中。优选的聚合物电解质为阳离子导体,其柔韧、干燥且不发粘,其可经济地制成极薄膜状。固体聚合物电解质组合物,其在 25℃ 时具有至少约 $10^{-3} - 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的电导率,含有基础聚合物或含有离子导电性聚合物的聚合物混合物、金属盐、细粒级的无机填料、以及细粒级离子导体。该新固体聚合物电解质可与各种负极以及正极组合以制备电池组和超电容器,负极可为碱金属、碱土金属、过渡金属、离子嵌入聚合物、离子嵌入无机电极、碳嵌入电极、氧化锡电极以及其它,并且正极可为离子嵌入聚合物和离子嵌入无机电极,而且所述电池组和超电容器具有高比能 (Wh/kg) (重量) 以及能量密度 (Wh/l) (体积),高循环寿命、低自身放电和改进的安全性。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 固体聚合物电解质, 其在 25°C 或以下具有 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的电导率, 其含有如下物质的混合物:

5 基础聚合物材料, 其含有至少一种离子导电性聚合物, 并且在与金属盐结合的情况下, 在 25°C 时具有至少约 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 的初始电导率;

金属盐;

10 无机填料, 其平均颗粒直径小于 0.05 微米且表面积至少为约 $100 \text{m}^2/\text{g}$; 以及

离子导电材料, 其平均颗粒直径小于 0.1 微米, 并且在 25°C 时初始离子电导率为至少 $2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

15 2. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中, 所述电解质为阳离子导体。

3. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中, 所述金属盐为一种元素的盐, 该元素选自钠、锂、钾、镁和钙。

20 4. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中, 所述金属盐为锂盐。

25 5. 如权利要求 3 的固体聚合物电解质, 其中, 所述锂盐选自六氟磷酸锂 (LiPF_6)、高氯酸锂 (LiClO_4)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、四氯铝酸锂 (LiAlCl_4)、三氟代甲烷磺酸锂 (LiCF_3SO_3)、甲基化锂 ($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)、二(三氟代甲烷磺酰)二酰亚胺锂盐 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)。

30 6. 如权利要求 3 的固体聚合物电解质, 其中, 所述锂盐为增塑剂盐。

7. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其包括:

约 30-95% (占固体聚合物电解质的重量) 的基础聚合物材料;

约 1-25% (占固体聚合物电解质的重量) 的金属盐;

约 0.1-60% (占固体聚合物电解质的体积) 的无机填料; 以及

约 0.1-80% (占固体聚合物电解质的体积) 的离子导电材料。

8. 如权利要求 7 的固体聚合物电解质, 其中, 所述无机填料浓度为约 0.1-20% (占固体聚合物电解质体积), 以及所述离子导电材料浓度为约 0.1-20% (占固体聚合物电解质的体积)。

9. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中

所述金属盐为增塑剂锂盐,

所述无机填料选自煅制二氧化硅和氧化铝, 以及

所述离子导电材料选自玻璃态锂离子导体和陶瓷锂离子导体。

10. 如权利要求 9 的固体聚合物电解质, 其中, 所述锂离子导体材料选自硫化玻璃、锂 β -氧化铝、硅酸锂、锂磷氮氧化物 (Li_3PO_4)、以及其他磷酸盐玻璃。

11. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中, 所述基础聚合物材料包括至少两种聚合物, 第一聚合物为离子电导性聚合物, 其单体上的杂原子具有孤对电子, 当所述第一聚合物与金属盐相混合, 该电子可供金属盐的金属离子结合并在传导过程中移动。

12. 如权利要求 11 的固体聚合物电解质, 其中, 所述第一聚合物选自线性聚合物、无规共聚物、嵌段共聚物、分枝嵌段共聚物、网状结构、单离子导体、聚偏二氟乙烯或聚 1,1-二氯乙烯及其衍生物的共聚物, 聚(氯三氟乙烯)、聚(乙烯-氯三氟-乙烯)以及聚(氟化乙烯-丙烯)。

13. 如权利要求 11 的固体聚合物电解质, 其中, 所述第一聚合物选自聚环氧乙烷 (PEO)、甲醛链接 PEO、PEO-PPO-PEO 交联三官能团氨基甲酸乙酯; 聚 (二 (甲氧基-乙氧基-乙氧基金属)) -磷腈 (MEEP); 三醇型 PEO 交联的三官能团氨基甲酸乙酯, 聚 ((寡) 氧代乙烯) 甲基丙烯酸酯-共-碱金属甲基丙烯酸盐; 聚丙烯腈 (PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 聚甲基丙烯腈 (PMAN); 聚硅氧烷和其共聚物及其衍生物, 聚偏二氟乙烯或聚 1,1-二氯乙烯和其衍生物的共聚物, 聚 (氯三氟乙烯)、聚 (乙烯-氯三氟-乙烯) 以及聚 (氟化乙烯-丙烯)、丙烯酸基聚合物、其它类似无溶剂聚合物、前述聚合物的组合缩合或交联形成不同的聚合物, 以及前述聚合物任意混合物,

条件是所述第一聚合物可与锂盐结合, 所述第一聚合物的离子电导性得到提高。

14. 如权利要求 11 的固体聚合物电解质, 其中, 所述至少两种聚合物中的第二种聚合物的离子电导性比第一聚合物更差, 且当所述两种聚合物为薄膜态时, 第二聚合物的强度高于第一聚合物。

15. 如权利要求 14 的固体聚合物电解质, 其中, 所述第二聚合物选自聚酯 (PET)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯萘酯 (PEN)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯硫 (PPS)、聚四氟乙烯 (PTFE) 以及其他具有稳定性和强度特性与所述聚合物类似的聚合物材料。

16. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中, 所述基础聚合物材料组分包括大约 1%-99% (占所述基础聚合物材料重量) 一种聚合物和余量的所述基础聚合物材料包括至少另一种聚合物。

17. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中, 所述基础聚合物材料在所述固体聚合物电解质中具备至少 150℃ 下的尺寸稳定性。

18. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中, 所述至少一种聚合物具有非线性分子结构, 而且所述固体聚合物电解质进一步包括弹性、无定型构架。

19. 如权利要求 1 的固体聚合物电解质, 其中, 所述电解质为 0.2-100 微米厚的薄膜。

20. 如权利要求 19 的固体聚合物电解质, 其中, 所述电解质为 0.2-10 微米厚的薄膜。

21. 如权利要求 20 的固体聚合物电解质, 其中, 所述电解质为 0.2-3 微米厚的薄膜。

22. 如权利要求 1 的聚合物电解质, 其特征进一步在于, 在用作电化学电池中薄膜电解质时, 其电阻仅为约 $1\Omega/\text{cm}^2$ 。

23. 化学稳定的固体聚合物电解质, 其与聚合物电解质电池组的锂金属阳极一起使用, 所述电解质包括:

约 30-95% (占固体聚合物电解质的重量) 的基础聚合物材料, 其含有至少一种离子导电性聚合物, 并且在与锂盐结合的情况下, 在 25°C 时具有至少约 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 的初始电导率;

约 1-25% (占固体聚合物电解质的重量) 的锂盐;

约 0.1-60% (占固体聚合物电解质的体积) 的无机填料, 其平均颗粒直径小于 0.05 微米且表面积至少为约 $100\text{m}^2/\text{g}$;

约 0.1-80% (占固体聚合物电解质的体积) 的离子导电材料, 其平均颗粒直径小于 0.1 微米, 并且在 25°C 时初始离子电导率为至少 $2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

24. 用于固体聚合物电解质的基础聚合物材料, 其在与金属盐结

聚合物电解质膜。通过一种涂敷实例说明本发明一个优选的实施方式。本发明提供了一种方法，通过该方法聚合物电解质溶液与微细分散的无机成分直接注入到基底上，随后使用具有不同卷绕直径的线绕棒或 Mayer 棒法拉成各种厚度的薄膜。不同的直径线控制湿浆的厚度。就申请人所知，目前还没有将该方法和上述的方法应用于电池工业制造电极，得到极其均一、无针孔薄的聚合物电解质材料。使用该方法控制得到的干膜厚度为 $2\mu\text{m}$ 到 $100\mu\text{m}$ 以上。

喷雾涂敷方法

由上述所列的两种如 PAN 和 PET 得到的聚合物与增塑剂锂盐溶解于适当的溶剂如乙醇中以形成聚合物溶液，将高比表面积无机填料如氧化铝分散到其中，再将细磨的锂离子导电玻璃如硫化玻璃分散到溶液中。通过将雾化气溶胶直接喷涂到高速转动的基底上，蒸发溶剂，如果需要通过干燥或辐射（如果使用了可固化的聚合物或材料中含有可辐射固化的成分）固化而得到涂敷物，或者将聚合物电解质溶液直接蒸发到电极材料上。如果聚合物电解质可与液态可辐射固化聚合物掺合，而且溶剂介质可被去除，则可分别溶解和分散盐和无机材料，优选这种方式。以该方式制造的聚合物电解质得到的厚度小于 $1\mu\text{m}$ ，更优选厚度约为 $0.2\mu\text{m}$ 。

热压或热等压法

根据本发明的又一实施方式，由不同组得到的干聚合物与盐、无机填料和锂离子玻璃充分混合，热压或热等压形成聚合物电解质。所需的厚度取决于热压材料的量。该方法可高速操作并自动控制，上述的制造技术也可高速自动化操作。

上述的每一种制造方法都有其优点和缺点，出于不同的用途或成本考虑，使用者宁可使用这种方法而非另一种方法。热压方法的一个优点是对于锂离子聚合物电解质电池组其可形成确定尺寸的聚合物电解质，但其是在相对小而平的板上及对于扁平的离子聚合物电解质电

池而言。挤出方法的优点是可以制造非常薄很长的膜，其随后可容易地应用于缠绕电池组中。相对与其它的方法，溶剂涂敷方法的缺点是使用溶剂的额外成本及需要使用规定设备蒸发溶剂。雾化方法的主要优点是用一步涂敷法将小于 $1\mu\text{m}$ 厚的超薄膜可以直接涂敷到电极上。

5 固态电化学电池

10 本发明也提供固态叠片状的电化学电池，其包括如上所述的正极、负极、固体聚合物电解质及集电器。通过在薄的韧性活性正极和活性负极层间夹入该膜，上面描述的聚合物电解质都可用来制备电化学电池，特别是锂离子聚合物电解质或锂金属聚合物电解质电池组。阳极或负极可包括碱金属、碱土金属、过渡金属、离子插入聚合物、离子插入无机电极、基于碳和氧化锡的插入电极及其它，而阴极或正
15 极可包括离子插入聚合物和离子插入无机电极，这样的电池组具有高比能 (wh/kg) (重量测定法)、密度 (wh/l) (体积测定法)、长循环寿命、低自放电、高电流耗尽率、低电阻及宽的温度操作范围。阳极优选锂金属，因为其可提供阳极最高的能量密度。活性阴极可选自宽范围的氧化物、硫化物和硒化物，或本领域熟知的其它种类，如 LiMn_2O_4 、 Li_xMnO_2 、 Li_xCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 、 LiV_3O_8 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{S}_5$ 、 Li_xNbSe_3 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{CO}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_2\text{O}_2$ 、 MnO_2 、 MoS_2 、
20 MoS_3 、 MoV_2O_8 、 CoO_2 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 VO_2 、 VsS_5 、 TiS_2 、 NbSe_3 、 Cr_2O_5 、 Cr_3O_8 、 WO_3 ，锂掺杂的电子导电聚合物，如聚吡咯、聚苯胺、聚乙炔等。

25 改进的常规锂电池组

为获得单位重量或体积的高能量容量，有必要使用比在常规商业电池组中使用的电活性材料有极高能量容量的电活性材料。最大的可能性在于电池组中包括锂阳极或具有接近金属锂电势化学势的阳极（如锂合金、碳或锡氧化物）。使用非常薄的非活性基底对于获得优选的更高能量密度电池组也是非常重要的。常规的锂可充电电解质电
30 池组可通过用较薄组件的取代，如非活性电极基底取代其较厚的基